(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-190519 (P2002-190519A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl.7

設別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

H01L 21/768

21/312

H01L 21/312

A 5F033

21/90

Z 5F058

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2000-387638(P2000-387638)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

(22) 出願日 平成12年12月20日(2000.12.20)

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京店化工業株式会社内

(72)発明者 越山 淳

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護膜形成材料

(57)【要約】

【課題】 ホールのアスペクト比が大きくなってもボイドを形成することなく、しかもDense部とIso部の上に設けた場合にも、両者間に膜厚差を生じることのない保護膜形成材料を提供する。

【解決手段】 樹脂成分と架橋剤成分とを質量比2:8 ないし4:6の割合で含む固形分と有機溶剤からなる組 成物において、上記固形分の質量平均分子量を1300 ~4500の範囲に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂成分と架橋剤成分とを質量比2:8 ないし4:6の割合で含む固形分と有機溶剤からなる組 成物において、上記固形分の質量平均分子量を1300 ~4500の範囲に調整したことを特徴とするデュアル ダマシンプロセス用保護膜形成材料。

1

【請求項2】 固形分中の樹脂成分の質量平均分子量が 4000~15000の範囲にある請求項1記載のデュ アルダマシンプロセス用保護膜形成材料。

【請求項3】 樹脂成分がアクリル系樹脂である請求項 10 1又は2記載のデュアルダマシンプロセス用保護膜形成

【請求項4】 架橋剤成分がトリアジン構造を有する化 合物である請求項1ないし3のいずれかに記載のデュア ルダマシンプロセス用保護膜形成材料。

【請求項5】 架橋剤成分の質量平均分子量が500~ 1000の範囲にある請求項4記載のデュアルダマシン プロセス用保護膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、デュアルダマシン プロセスに用いる微細構造レジストパターンにおいて、 保護膜を設ける際に、密集パターン部分と孤立パターン 部分との間に生じる膜厚差を平坦化しうる保護膜形成材 料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】最近、半導体集積回路に関し、配線抵抗 又は配線遅延の問題を解決するために、配線材料として 銅を用いることが検討されるとともに、従来の金属膜を エッチングにより加工して電子デバイスの配線を形成す 30 る代わりに、金属材料をめっきにより埋め込んで配線を 形成するデュアルダマシンプロセスが注目されるように なってきた。

【0003】ところで、このデュアルダマシンプロセス により、ビアホール (接続溝)を形成した後で、トレン チホール(配線溝)を設ける場合には、基板表面に既に 設けられている配線材料がホール形成後のトレンチ形成 時に損傷するのを防ぐために、ホール内に保護膜を設け る必要がある。そして、このような保護膜については、 露光放射線の基板からの反射を防止する反射防止特性、 ホール内を隙間なく埋め込むための埋込み特性、及び埋 込み後の基板の膜厚を一定にする平坦化特性が要求され ている。

【0004】ところで、通常、保護膜としては、有機系 材料、例えばアルカリ現像液に可溶なホトレジスト材料 が用いられているが(特開平10-223755号公 報)、これらの有機系材料においては、ホールのアスペ クト比が大きくなると、ベーク時に気泡、すなわちボイ ドをホール内に形成し、金属材料の保護効果が不十分に なる上に、図1に示すように密集パターン部分(以下D 50 から選ばれたヒドロキシル化合物の水酸基から水素原子

ense部という)と孤立パターン部分(以下 Iso部 という)とを含む基板上に塗布して塗膜形成させると、 バターンに膜厚差を生じ、後続のトレンチ形成のための リソグラフィー処理に悪影響を与えるという欠点を生じ る。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 従来の保護膜形成材料のもつ欠点を克服し、ホールのア スペクト比が大きくなってもボイドを形成することな く、しかもDense部とIso部の上に設けた場合に も、両者間に膜厚差を生じることのない保護膜形成材料 を提供することを目的としてなされたものである。

[00006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、デュアル ダマシンプロセスにおける従来の保護膜形成材料のもつ 欠点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、樹脂成分 と架橋剤成分とを特定の割合で含み、かつその中の固形 分が特定の質量平均分子量の範囲内に調整した材料で保 護膜を形成させれば、ホール内におけるボイドの形成を 抑制することができ、しかもDense部とIso部と の間の膜厚を一定にしうることを見出し、この知見に基 づいて本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明は、樹脂成分と架橋剤成 分とを質量比2:8ないし4:6の割合で含む固形分と 有機溶剤からなる組成物において、上記固形分の質量平 均分子量を1300~4500の範囲に調整したことを 特徴とするデュアルダマシンプロセス用保護膜形成材料 を提供するものである。

[0008]

【発明の実施の形態】本発明の保護膜形成材料は、樹脂 成分と架橋剤成分とからなる固形分を有機溶剤に溶解し た組成物からなっている。そして、上記の樹脂成分とし ては、例えば、ポリアミド酸、ポリスルホン、ハロゲン 化重合体、ポリブテンスルホン酸、アクリル系樹脂など が用いられるが、中でも、少なくとも1個の水酸基を有 するピスフェニルスルホン類、ベンゾフェノン類、アン トラセン類及びナフタレン類の中から選ばれた少なくと も1種のヒドロキシ化合物とアクリル酸又はメタクリル 酸とのエステルをモノマーの少なくとも一部として用い て得られる重合体又は共重合体が好ましい。

【0009】すなわち、一般式

【化1】

$$H_{2}C = C - C - O - R^{2}$$
 (1)

(式中のR¹は水素原子又はメチル基であり、R¹は少な くとも1個の水酸基をもつピスフェニルスルホン類、ベ ンゾフェノン類、アントラセン類及びナフタレン類の中 3

を除いた残基である)で表わされるアクリル酸又はメタ クリル酸エステルの重合体あるいはこれらと他のアクリ ル酸又はメタクリル酸エステルとの共重合体が好まし

【0010】 この一般式(I) 中のR'の例としては、 一般式

【化2】

(式中のXは-SO,-基又は-CO-基、R'及びR' は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ハロ ゲン原子、アミノ基、低級ジアルキルアミノ基、カルボ キシル基、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシ カルボニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低級 ヒドロキシアルキル基、テトラヒドロピラニルオキシ基 又はテトラヒドロフラニルオキシ基、nは4以下、mは 5以下の整数である)で表わされるピスフェニルスルホ ン残基又はベンゾフェノン残基、一般式 [{k3}

(式中のR'は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ハ ロゲン原子、アミノ基、低級ジアルキルアミノ基、カル ボキシル基、tert-ブトキシ基、tert-ブトキ シカルボニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低 級ヒドロキシアルキル基、テトラヒドロピラニルオキシ 基又はテトラヒドロフラニルオキシ基、xは8以下の整 数である) で表わされるアントリル基、あるいは一般式 【化4】

(式中のR⁶は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ハ ロゲン原子、アミノ基、低級ジアルキルアミノ基、カル シカルボニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低 极ヒドロキシアルキル基、テトラヒドロピラニルオキシ 基又はテトラヒドロフラニルオキシ基、yは6以下の整 数である)で表わされるナフチル基を挙げることができ

【0011】したがって、樹脂成分を構成するモノマー の例としては、ビス(4・ヒドロキシフェニル)スルホ ン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス (2-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(2,4-

ドロキシフェニル) スルホン、ビス(3,5-ジヒドロ キシフェニル) スルホン、ピス (3, 6 - ジヒドロキシ フェニル)スルホン、ピス(3,5・ジメチル・4・ヒ ドロキシフェニル) スルホン及びこれらの水酸基が少な くとも1個を残してtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、エトキシエトキシ基、テ トラヒドロキシピラニルオキシ基で置換された化合物、 2.4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2.3.4-ト リヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テ 10 トラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ・4 - オク トキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシル オキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ・4・ メトキシベンゾフェノン、2,6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2、21・ジヒドロキシ・ 4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-アミノー 2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ -2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジエチルアミ 20 ノ-2′-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルア ミノ・4′・メトキシ・2′・ヒドロキシベンゾフェノ ン、4・ジメチルアミノ・2′, 4′・ジヒドロキシベ ンゾフェノン、4・ジメチルアミノ・3′,4′-ジヒ ドロキシベンゾフェノン及びこれらの水酸化物が少なく とも1個を残してtert-ブトキシ基、tert-ブ トキシカルボニルオキシ基、エトキシエトキシ基、及び テトラピラニルオキシ基で置換された化合物、1-ヒド ロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、 1, 2・ジヒドロキシアントラセン、1, 5・ジヒドロ 30 キシアントラセン、9、10・ジヒドロキシアントラセ ン、1,2,3-トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロキシアント ラセン、1 - ヒドロキシメチルアントラセン、9 - ヒド ロキシメチルアントラセン、1 - ヒドロキシエチルアン トラセン、9 - ヒドロキシエチルアントラセン、9 - ヒ ドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチ ルアントラセン、9、10・ジヒドロキシメチルアント ボキシル基、tert‐ブトキシ基、tert‐ブトキ 40 ラセン、9‐アントラセンカルボン酸、グリシジル化ア ントラセンカルボン酸、グリシジル化アントリルメチル アルコール、アントリルメチルアルコールと多価カルボ ン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エ チルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコ ハク酸、2,2・ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジ ピン酸、ビメリン酸との縮合生成物、1-ナフトール、 2-ナフトール、ナフタレンジオール、ナフタレントリ オール、1 - ナフタレンメタノール、2 - ナフタレンメ タノール、1 - (2 - ナフチル) エタノール、ナフタレ ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,4・ジヒ 50 ンカルボン酸、1・ナフトール・4・カルボン酸、1,

8 - ナフタレンジカルボン酸、ナフトールスルホン酸な どを挙げることができる。また、上記一般式(II)~ (IV)で表わされる置換基は、用いられる露光光の波 長に対して吸収の高いものを用いることが好ましい。例 えばi線(365nm)を用いた場合、ベンゾフェノン 系置換基が好ましく、KrFエキシマレーザー(248 nm)を用いた場合、スルホン系あるいはアントラセン 系置換基が好ましい。これらの樹脂成分の質量平均分子 量は、4000~15000の範囲のものが好ましい。 【0012】また、架橋剤成分としては、加熱により自 己同士、あるいは併用する樹脂成分との間で架橋を形成 しうる官能基をもつもの、例えばヒドロキシアルキル基 又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換され たアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物を挙げ ることができる。このような化合物としては、例えばア ミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル

【0013】とれらの含窒素化合物は、例えばメラミ ン、尿素、グアナミン、ベンゾグアナミン、グリコール ウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを沸騰水 中においてホルマリンと反応させてメチロール化すると とにより、あるいはこれにさらにメチルアルコール、エ チルアルコール、n - プロビルアルコール、イソプロピ ルアルコールのような低級アルコールを反応させてアル コキシ化することにより容易に得ることができる。

基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グア

ナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシ

ニルアミド、エチレン尿素などがある。

【0014】 これらの含窒素化合物の中で、特に一般式 【化5】

(式中のAは水素原子、アルキル基、アラルキル基、ア リール基又は-NR¹¹R¹¹基を示し、R¹、R⁸、R⁸、 R'®、R''及びR''は互いに同じか異なったもので、そ れぞれ水素原子、メチロール基又はアルコキシメチル基 を示すが、分子中に存在する4~6個のR'、R"、 R°、R1°、R11及びR11の中の少なくとも2個はメチ ロール基又はアルコキシメチル基である)で表わされる 化合物は架橋反応性がよいので好ましい。との一般式で 表わされる化合物のメラミン誘導体はメラミン環1個当 り、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以 上6個未満有するものが好ましい。このようなメラミン 誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販 品のトリアジン環1個当りメトキシメチル基が平均3. 7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当

-30 (いずれも三和ケミカル社製)や、サイメル30 0, 301, 303, 350, 370, 771, 32 5、327、703、712などのメトキシメチル化メ ラミン、サイメル235、236、238、212、2 53、254などのメトキシメチル化プトキシメチル化 メラミン、サイメル506、508などのブトキシメチ ル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル 基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミ ン、サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキ 10 シメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123-10 のようなメトキシメチル化プトキシメチル化ベンゾグア ナミン、サイメル1128のようなブトキシメチル化ベ ンゾグアナミン、サイメル1125-80のようなカル ボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベン ゾグアナミン(いずれも三井サイアナミッド社製)など が挙げられる。また、グリコールウリルの例としては、 サイメル1170のようなブトキシメチル化グリコール ウリル、サイメル1172のようなメチロール化グリコ ールウリルなどが挙げられる。

20 【0015】また、本発明においては、これらの架橋剤 は単独で用いてもよいし、2種以上組み合せて用いても よい。これらの架橋剤成分は、その質量平均分子量が5 00~1000のものを用いることが好ましい。

【0016】また、本発明では、上記樹脂成分及び架橋 剤成分からなる固形分の質量平均分子量が1300~4 500、特に2000~4000であることが好まし い。なお、この範囲を超えるとホール内部にボイドと呼 ばれる隙間が生じ、保護膜としての機能を低下させる。 また、この範囲を下回るとDenseとIsoの間で膜 30 厚差が生じ、その後のエッチングの制御が非常に難しく なる。この固形分の質量平均分子量は、GPC測定(カ ラムにはポリスチレン系ゲルを使用し、装置にはSHO DEX社製,「GPC SYSTEM-21」)で得ら れるものである。

【0017】本発明における有機溶剤としては、上記2 成分を溶解しうるものであればどのようなものでもよ く、特に制限はない。このようなものの例としては、ア セトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シク ロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノ 40 ン、1、1、1・トリメチルアセトンなどのケトン類 や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセ テート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコー ルモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテ ル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモ ノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘 導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エ チル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン 酸メチル、ピルビン酸エチル、3・メトキシプロピオン 酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエス りメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW 50 テル類などがある。これらは単独で用いてもよいし、2

種以上を混合して用いてもよい。

【0018】また、本発明の保護膜形成材料には、塗布性の向上やストリエーション防止のために、所望により界面活性剤を添加することもできる。このような界面活性剤としては、例えばサーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF-351(東北肥料社製)、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-430、フロラードFc-176(住友3M社製)などのフッ素系界面活性剤を挙げることができる。この場合の添加量10としては、反射防止膜層の形成用溶液の固形分に対して、2000ppm未満の範囲で選ぶのが好ましい。

【0019】本発明の保護膜形成材料は、Dense部とIso部からなるパターンを有する基板上に塗布するのに適しているが、このDense部とIso部との関係は、例えば図2に示すように、Dense部が複数個のホールがそのホールの直径の2~3倍程度又はそれ以内の距離に密集し、それから前記の距離以上のある一定の距離を距てて孤立したホールからなるIso部が設けられているものをいう。

[0020]

【実施例】次に実施例、比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例で用いたDense部‐Іs o部のホールパターンのサンブルは、Dense部として直径250nmのホール3個が500nmの間隔で設けられ、Iso部としてDense部の最外部のホールから5000nm離れて、上記と同じホールを有するものである。

【0021】実施例1

ジヒドロキシフェニルスルホン構造を有するアクリル系 30 樹脂である質量平均分子量が5821のPAC102 (ダイトー社製)及びメラミン誘導体である質量平均分子量が599のMX-750(三和ケミカル社製)の6:4の混合物をプロピレングリコールに溶解させ、この固形分濃度を2質量%として保護膜形成材料を調製した。この際の固形分質量平均分子量は4226であった。また、図2に示すようなDense部-Iso部のホールパターンが形成された基板に対して、上記保護膜形成材料をスピンナー塗布し、180℃にて90秒間ベ*

* ークし、ホールパターン上に保護膜を形成させた。その 断面図をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したと ころ、パターン内部でのボイドの発生はなく、Dens e部-Iso部パターン間での膜厚差は243nm程度 であった。

【0022】実施例2

実施例1で用いたPAC102とMX-750の配合割合を4:6とした以外は、実施例1と同様の操作によりホールパターン上に保護膜を形成させた。この際の固形分質量平均分子量は3235であった。その結果、パターン内にボイドの発生もなく、Dense部-Iso部間の膜厚差は209.5nm程度であった。

【0023】比較例1

実施例1で用いたPAC102とMX-750の配合割合を8:2とした以外は、実施例1と同様の操作によりホールバターン上に保護膜を形成させた。この際の固形分質量平均分子量は5086であった。その結果、ホール内にボイドが発生したため、完全にホールを埋込むことができなかった。

20 【0024】比較例2

実施例1で用いたPAC102とMX-750の配合割合を1:9とした以外は、実施例1と同様の操作によりホールバターン上に保護膜を形成させた。この際の固形分質量平均分子量は1268であった。その結果、バターン内にボイドの発生はなかったものの、Dense部ーIso部間での膜厚差が425.2μmとなり、それ以降のリソグラフィー工程の障害となった。

[0025]

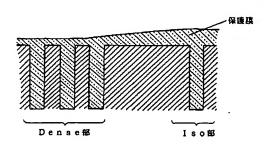
【発明の効果】本発明の保護膜形成材料を用いると、デュアルダマシンプロセスにおいて形成された微細構造レジストパターン上に保護膜を設ける場合に、Dense部とIso部との間に生じる膜厚差を平坦化することができ、後続のトレンチ形成のためのリソグラフィー処理を円滑に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

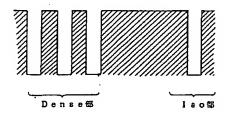
【図1】 従来方法における保護膜の状態を示す断面 図

【図2】 Dense部とIso部を有するレジストバターンの断面図。

[図1]



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 5F033 MM02 QQ01 WW00 5F058 AA06 AC02 AC10 AF04 AG01

AH02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第7部門第2区分 【発行日】平成15年5月23日(2003.5.23)

【公開番号】特開2002-190519 (P2002-190519A)

【公開日】平成14年7月5日(2002.7.5)

【年通号数】公開特許公報14-1906

【出願番号】特願2000-387638 (P2000-387638)

【国際特許分類第7版】

H01L 21/768 21/312

[FI]

H01L 21/90 Z 21/312 A

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月27日(2003.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】したがって、樹脂成分を構成するモノマー の例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホ ン、ピス(3・ヒドロキシフェニル)スルホン、ピス (2-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3,4・ジヒ ドロキシフェニル) スルホン、ビス(3,5-ジヒドロ キシフェニル) スルホン、ビス (3, 6 - ジヒドロキシ フェニル) スルホン、ピス(3,5-ジメチル・4-ヒ ドロキシフェニル)スルホン及びこれらの水酸基が少な くとも1個を残してtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、エトキシエトキシ基、テ トラヒドロピラニルオキシ基で置換された化合物、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒ ドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ ヒドロキシベンゾフェノン、2、2′、5、6′-テト ラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ・4-メ トキシベンゾフェノン、2・ヒドロキシ・4・オクトキ シベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキ シベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メト キシベンゾフェノン、2,6-ジヒドロキシ-4-メト キシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4, 4'・ジメトキシベンゾフェノン、4-アミノ・2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 2' - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ジエチルアミノ・ 2′-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ -4'-メトキシ・2'-ヒドロキシベンゾフェノン。 4 - ジメチルアミノ・2′, 4′ - ジヒドロキシベンゾ

フェノン、4-ジメチルアミノ-3'、4'-ジヒドロ キシベンゾフェノン及びこれらの水酸基が少なくとも1 個を残してtert・ブトキシ基、tert・ブトキシ カルボニルオキシ基、エトキシエトキシ基、及びテトラ ヒドロピラニルオキシ基で置換された化合物、1-ヒド ロキシアントラセン、9 - ヒドロキシアントラセン、 1, 2 - ジヒドロキシアントラセン、1, 5 - ジヒドロ キシアントラセン、9、10・ジヒドロキシアントラセ ン、1,2,3-トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロキシアント ラセン、1・ヒドロキシメチルアントラセン、9・ヒド ロキシメチルアントラセン、1 - ヒドロキシエチルアン トラセン、9 - ヒドロキシエチルアントラセン、9 - ヒ ドロキシヘキシルアントラセン、9 - ヒドロキシオクチ ルアントラセン、9、10・ジヒドロキシメチルアント ラセン、9 - アントラセンカルボン酸、グリシジル化ア ントラセンカルボン酸、グリシジル化アントリルメチル アルコール、アントリルメチルアルコールと多価カルボ ン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エ チルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコ ハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジ ピン酸、ピメリン酸との縮合生成物、1・ナフトール、 2 - ナフトール、ナフタレンジオール、ナフタレントリ オール、1-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンメ タノール、1 - (2 - ナフチル) エタノール、ナフタレ ンカルボン酸、1-ナフトール-4-カルボン酸、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸、ナフトールスルホン酸な どを挙げることができる。また、上記一般式(II)~ (IV) で表わされる置換基は、用いられる露光光の波 長に対して吸収の高いものを用いることが好ましい。例 えばi線(365nm)を用いた場合、ベンゾフェノン 系置換基が好ましく、KrFエキシマレーザー(248

nm)を用いた場合、スルホン系あるいはアントラセン 系置換基が好ましい。とれらの樹脂成分の質量平均分子 量は、4000~15000の範囲のものが好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】 これらの含窒素化合物の中で、特に一般式 【化5】

(式中のAは水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は-NR¹¹R¹²基を示し、R⁷、R⁸、R⁸、R¹¹及びR¹²は互いに同じか異なったもので、それぞれ水素原子、メチロール基又はアルコキシメチル基を示すが、分子中に存在する4~6個のR⁷、R⁶、R¹¹及びR¹²の中の少なくとも2個はメチロール基又はアルコキシメチル基である)で表わされる化合物は架橋反応性がよいので好ましい。この一般式で表わされる化合物のトリアジン誘導体はトリアジン環1

個当り、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3 個以上6個未満有するものが好ましい。 このようなトリ アジン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例として は、市販品のトリアジン環1個当りメトキシメチル基が 平均3. 7個置換されているMX-750、トリアジン 環1個当りメトキシメチル基が平均5.8個置換されて いるMW-30(いずれも三和ケミカル社製)や、サイ メル300、301、303、350、370、77 1、325、327、703、712などのメトキシメ チル化メラミン、サイメル235、236、238、2 12、253、254などのメトキシメチル化プトキシ メチル化メラミン、サイメル506、508などのブト キシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカル ボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化 メラミン、サイメル1123のようなメトキシメチル化 エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123 - 10のようなメトキシメチル化プトキシメチル化ベン ゾグアナミン、サイメル1128のようなブトキシメチ ル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80のよう なカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル 化ベンゾグアナミン(いずれも三井サイアナミッド社 製)などが挙げられる。また、グリコールウリルの例と しては、サイメル1170のようなブトキシメチル化グ リコールウリル、サイメル1172のようなメチロール 化グリコールウリルなどが挙げられる。